

9



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets

Veröffentlichungsnummer:

0 386 636
A1

10

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

CUSTOMER COPY
Complies with Copyright Law
CAS Document Delivery Service
1-614-447-3670

Anmeldenummer: 90104025.3

Int. Cl.³ C09K 7/06

Anmeldetag: 01.03.90

Priorität: 08.03.89 DE 3907392

Veröffentlichungstag der Anmeldung:
12.09.90 Patentblatt 90/37

Benannte Vertragsstaaten:
GR

Anmelder: Henkel Kommanditgesellschaft auf
Aktien
Postfach 1100 Henkelstrasse 67
D-4000 Düsseldorf-Holthausen(DE)

Erfinder: Müller, Heinz
Goldregenweg 4
D-4019 Monheim(DE)
Erfinder: Herold, Claus Peter, Dr.
Ostpreussenstrasse 26
D-4020 Mettmann(DE)
Erfinder: Von Tapavicza, Stephan
Thomas-Mann-Strasse 12
D-4006 Erkrath 2(DE)
Erfinder: Neuss, Michael, Dr.
Urfstrasse 15
D-5000 Köln 50(DE)
Erfinder: Zöllner, Wolfgang
Ziegeleiweg 49
D-4000 Düsseldorf(DE)
Erfinder: Burbach, Frank
Römerstrasse 29
D-4005 Meerbusch 1(DE)

54 Ester von Carbonsäuren mittlerer Kettenlänge als Bestandteil der Ölphase in
Invert-Bohrspülschlämmen.

57 Die Erfindung beschreibt die Verwendung ausgewählter, bei Raumtemperatur fließfähiger und Flammpunkte
oberhalb 80 °C aufweisender Ester aus Monocarbonsäuren synthetischen und/oder natürlichen Ursprungs mit 6
bis 11 C-Atomen und ein- und/oder multifunktionellen Alkoholen als Ölphase oder Bestandteil der Ölphase von
Invert-Bohrspülschlämmen, die für eine umweltschonende Erschließung von Erdöl- bzw. Erdgasvorkommen
geeignet sind und in einer geschlossenen Ölphase eine disperse wässrige Phase zusammen mit Emulgatoren,
Beschwerungsmitteln, fluid-loss-Additiven und gewünschtenfalls weiteren üblichen Zusatzstoffen enthalten. In
einer weiteren Ausgestaltung betrifft die Erfindung Invert-Bohrspülungen der angegebenen Art, die sich dadurch
kennzeichnen, daß die Ölphase Ester von Monocarbonsäuren synthetischen und/oder natürlichen Ursprungs mit
6 bis 11 C-Atomen und mit 1- und/oder multifunktionellen Alkoholen gewünschtenfalls in Abmischung mit
anderen Komponenten aus der Klasse der ökologisch verträglichen Verbindungen enthält.

EP 0 386 636 A1

Ester von Carbonsäuren mittlerer Kettenlänge als Bestandteil der Ölphase in Invert-Bohrspülschlämmen

Die Erfindung beschreibt neue Bohrspülflüssigkeiten auf Basis von Esterölen und darauf aufgebaute Invert-Bohrspülschlämme, die sich durch hohe ökologische Verträglichkeit bei gleichzeitig guten Stand- und Gebrauchseigenschaften auszeichnen. Ein wichtiges Einsatzgebiet für die neuen Bohrspülsysteme sind offshore-Bohrungen zur Erschließung von Erdöl- und/oder Erdgasvorkommen, wobei es hier die Erfindung insbesondere darauf abstellt, technisch brauchbare Bohrspülsysteme mit hoher ökologischer Verträglichkeit zur Verfügung zu stellen. Der Einsatz der neuen Bohrspülsysteme hat besondere Bedeutung im marinen Bereich, ist aber nicht darauf eingeschränkt. Die neuen Spülsysteme können ganz allgemeine Verwendung auch bei landgestützten Bohrungen finden, beispielsweise beim Geothermiebohren, beim Wasserbohren, bei der Durchführung geowissenschaftlicher Bohrungen und bei Bohrungen im Bergbaubereich. Grundsätzlich gilt auch hier, daß durch die erfindungsgemäß ausgewählten Bohrspülflüssigkeiten auf Esterbasis der ökotoxische Problembereich substantiell vereinfacht wird.

Bohrspülungen auf Ölbasis werden im allgemeinen als sogenannte Invert-Emulsionsschlämme eingesetzt, die aus einem Dreiphasensystem bestehen: Öl, Wasser und feinteilige Feststoffe. Es handelt sich dabei um Zubereitungen vom Typ der W/O-Emulsionen, d. h. die wäßrige Phase ist heterogen fein-dispersiert in der geschlossenen Ölphase verteilt. Zur Stabilisierung des Gesamtsystems und zur Einstellung der gewünschten Gebrauchseigenschaften ist eine Mehrzahl von Zusatzstoffen vorgesehen, insbesondere Emulgatoren bzw. Emulgatorsysteme. Beschwerungsmittel, fluid-loss-Additive, Alkalireserven, Viskositätsregler und dergleichen. Zu Einzelheiten wird beispielsweise verwiesen auf die Veröffentlichung P. A. Boyd et al. "New Base Oil Used in Low-Toxicity Oil Muds" Journal of Petroleum Technology, 1985, 137 bis 142 sowie R. B. Bennett "New Drilling Fluid Technology - Mineral Oil Mud" Journal of Petroleum Technology, 1984, 975 bis 981 sowie die darin zitierte Literatur.

Die einschlägige Technologie hat seit einiger Zeit die Bedeutung von Ölphasen auf Esterbasis zur Minderung der durch solche Ölspülungen ausgelösten Problematik erkannt. So beschreiben die US-Patentschriften 4.374.737 und 4.481.121 ölbasierte Bohrspülflüssigkeiten, in denen nonpolluting oils Verwendung finden sollen. Als nonpolluting oils werden nebeneinander und gleichwertig aromatenfreie Mineralölfraktionen und Pflanzenöle von der Art Erdnußöl, Sojabohnenöl, Leinsamenöl, Maisöl, Reisöl oder auch Öle tierischen Ursprungs wie Walöl genannt. Durchweg handelt es sich bei den hier genannten Esterölen pflanzlichen und tierischen Ursprungs um Triglyceride natürlicher Fettsäuren, die bekanntlich eine hohe Umweltverträglichkeit besitzen und gegenüber Kohlenwasserstofffraktionen - auch wenn diese aromatenfrei sind - aus ökologischen Überlegungen deutliche Überlegenheit besitzen.

Interessanterweise schildert dann aber kein Beispiel der genannten US-Patentschriften die Verwendung solcher natürlicher Esteröle in Invert-Bohrspülungen der hier betroffenen Art. Durchweg werden Mineralölfraktionen als geschlossene Ölphase eingesetzt. Öle pflanzlichen und/oder tierischen Ursprungs kommen aus praktischen Gründen nicht in Betracht. Die rheologischen Eigenschaften solcher Ölphasen sind für den breiten in der Praxis geforderten Temperaturbereich von 0 bis 5 °C einerseits sowie bis zu 250 °C und darüber andererseits nicht in den Griff zu bekommen.

Esteröle der hier betroffenen Art verhalten sich tatsächlich im Einsatz nicht gleich wie die bisher verwendeten Mineralölfraktionen auf reiner Kohlenwasserstoffbasis. Esteröle unterliegen im praktischen Einsatz auch und gerade in W/O-Invert-Bohrspülschlämmen einer partiellen Hydrolyse. Hierdurch werden freie Carbonsäuren gebildet. Die älteren Anmeldungen P 38 42 659.5 und P 38 42 703.8 (D 8523 "Verwendung ausgewählter Esteröle in Bohrspülungen (I)" sowie D 8524 "Verwendung ausgewählter Esteröle in Bohrspülungen (II)") beschreiben die dadurch ausgelösten Probleme und geben Vorschläge zu ihrer Lösung.

Gegenstand dieser älteren Anmeldungen ist die Verwendung von Esterölen auf Basis jeweils ausgewählter Monocarbonsäuren bzw. Monocarbonsäuregemische und monofunktioneller Alkohole mit wenigstens 2, bevorzugt mit wenigstens 4 C-Atomen. Die älteren Anmeldungen schildern, daß mit den dort offenbarten Estern bzw. Estergemischen monofunktioneller Reaktanten nicht nur in der frischen Bohrspülung befriedigende rheologische Eigenschaften eingestellt werden können, sondern daß es auch gelingt, unter Mitverwendung ausgewählter bekannter Alkalireserven in der Bohrspülung zu arbeiten und auf diese Weise unerwünschte Korrosion zurückzuhalten. Als Alkalireserve wird der Zusatz von Kalk (Calciumhydroxid bzw. -limen) und/oder die Mitverwendung von Zinkoxid oder vergleichbaren Zinkverbindungen vorgesehen. Dabei ist allerdings eine zusätzliche Einschränkung zweckmäßig. Soll im praktischen Betrieb die unerwünschte Eindickung des ölbasischen Invert-Spülsystems verhindert werden, so ist die Menge des alkalisierenden Zusatzstoffes und insbesondere die Kalkmenge zu begrenzen. Der vorgesehene Höchstbe-

trag ist nach der Offenbarung der genannten älteren Anmeldungen bei etwa 2 lb/bbl Ölspülung angesetzt.

Die im nachfolgenden geschilderte Lehre der Erfindung erweitert den Kreis der Esteröle, die in den hier betroffenen W/O-Spülschlämmen mit Vorteil eingesetzt werden können.

Gegenstand der Erfindung ist dementsprechend in einer ersten Ausführungsform die Verwendung von
 5 bei Raumtemperatur fließfähigen und Flammpunkte oberhalb 80 °C aufweisenden Estern aus Monocarbonsäuren synthetischen und/oder natürlichen Ursprungs mit 6 bis 11 C-Atomen und 1- und/oder multifunktionellen Alkoholen als Ölphase oder Bestandteil der Ölphase von Invert-Bohrspülschlämmen, die für eine umweltschonende Erschließung von Erdöl- bzw. Erdgasvorkommen geeignet sind und in einer geschlossenen Ölphase eine disperse wäßrige Phase zusammen mit Emulgatoren, Beschwerungsmitteln, fluid-loss-
 10 Additiven und gewünschtenfalls weiteren üblichen Zusatzstoffen enthalten.

In einer weiteren Ausführungsform beschreibt die Erfindung Invert-Bohrspülungen der geschilderten Art, die dadurch gekennzeichnet sind, daß die Ölphase bei Raumtemperatur fließfähige und Flammpunkt-
 oberhalb 80 °C aufweisende Ester aus synthetischen und/oder natürlichen Monocarbonsäuren mit 6 bis 11 C-Atomen und 1- und/oder multifunktionellen Alkoholen, gewünschtenfalls auch in Abmischung mit anderen
 15 Komponenten aus der Klasse der ökologisch verträglichen Verbindungen (nonpolluting oils) enthält.

Bevorzugt kommen in den so definierten Esterölen Alkoholkomponenten zum Einsatz, die auch nach einer partiellen Esterspaltung im praktischen Einsatz ökologisch und toxikologisch unbedenklich sind, insbesondere berücksichtigt die Erfindung in diesem Aspekt den inhalations-toxikologischen Problembereich beim Umgang mit der Ölspülung im praktischen Einsatz bedeutungsvoll werden kann.

Im nachfolgenden werden zunächst die erfindungsgemäß eingesetzten Esteröle näher beschrieben.
 20 nachfolgende Unterkapitel beschäftigen sich mit möglichen Mischungskomponenten und weiteren Einzelheiten zur Erfindung.

25 Die erfindungsgemäß eingesetzten Esteröle

Basis für die erfindungsgemäß beschriebenen Esteröle sind auf der Carbonsäureseite synthetische und/oder natürliche Monocarbonsäuren mit 6 bis 11 C-Atomen, die geradkettig und/oder verzweigt sein können. Geradkettige und in der Regel geradzahlige Carbonsäuren dieses Bereichs leiten sich insbesondere
 30 re aus Ölen bzw. Fetten natürlichen Ursprungs ab und bilden dort bekanntlich die sogenannten Vortauftersäuren des Bereichs $C_{10}-C_{16}$. Auch synthetische Carbonsäuren dieser Art sind beispielsweise durch Oxidation von Ziegler-Alkoholen leicht zugänglich. Verzweigte bzw. Mischungen von verzweigten und geradkettigen Carbonsäuren des hier betroffenen Bereichs stehen aus zahlreichen Prozessen der Petrochemie zur Verfügung.

Bevorzugte Ester dieser Carbonsäuren mittlerer Kettenlänge mit 1- und/oder multifunktionellen Alkoholen sind für den erfindungsgemäßen Einsatzzweck auch im Temperaturbereich von 0 bis 5 °C fließ- und
 35 pumpfähig. Als Ölphase werden dabei insbesondere Monocarbonsäureester der angegebenen Art oder deren Abmischungen mit ökologisch verträglichen Komponenten - den sogenannten nonpolluting oils - verwendet, die im Temperaturbereich von 0 bis 5 °C eine Brookfield(RVT)-Viskosität nicht oberhalb 50 mPas und vorzugsweise nicht oberhalb 40 mPas besitzen. Geeignet sind insbesondere Ester bzw.
 40 Estergemische der angegebenen Art, deren Viskositätswert bei höchstens etwa 30 mPas liegt.

Die im Bohrschlamm bevorzugt eingesetzten Ester der genannten Art zeigen weiterhin Erstarrungswerte (Fließ- und Stockpunkt) unterhalb 0 °C, wobei entsprechende Grenzwerte unterhalb - 5 °C und insbesondere unterhalb - 10 °C besonders geeignet sind. Insbesondere aus Gründen der Betriebssicherheit sind weiterhin
 45 möglichst hohe Flammpunkte wünschenswert, so daß entsprechende Werte von wenigstens 90 °C und vorzugsweise oberhalb 100 °C besonders zweckmäßig sind. Durch geeignete Wahl der Esterbildenden Komponenten läßt sich für den Fachmann in an sich bekannter Weise die gewünschte Kombination von Stoffeigenschaften für die hier betroffenen Esteröle jeweils verwirklichen.

Die erfindungsgemäß zum Einsatz kommenden Carbonsäureester mittlerer Kettenlänge in der Carbonsäureinheit lassen sich in zwei Unterklassen aufteilen: in Ester dieser Säuren mit monofunktionellen
 50 Alkoholen und in Ester dieser Säuren mit multifunktionellen Alkoholen. Zur Auswahl besonders geeigneter Komponenten gelten die nachfolgenden Angaben.

Ester der angegebenen Art auf Basis von monofunktionellen Alkoholen enthalten vorzugsweise wenigstens 6 und besser noch wenigstens 7 C-Atome in der Alkoholkomponente. Durch diesen vergleichsweise
 55 hohen unteren Grenzwert für die Alkoholkomponente kann sichergestellt werden, daß im praktischen Einsatz auch nach einer partiellen Esterspaltung toxikologische und insbesondere inhalations-toxikologische Probleme mit einfachen Mitteln zu bewältigen sind. Im praktischen Einsatz ist ja davon auszugehen, daß die wenigstens leicht angewärmte Spülung umgepumpt und insbesondere durch Sieben von aufgenommenem

Bohrklein befreit wird. Bei fortschreitender Alterung und der damit ausgelösten partiellen Hydrolyse entstehen Probleme nicht nur aus der Bildung freier Fettsäuren bzw. ihrer Salze wie sie in den genannten älteren Anmeldungen D 8523 und D 8524 beschrieben sind, auch die frei werdende Alkoholkomponente kann Schwierigkeiten für den praktischen Betrieb bedeuten. Dieser Alkoholgehalt wird immer dann zu berücksichtigen sein, wenn aufgrund seiner Flüchtigkeit und den vorgegebenen Arbeitstemperaturen mit einer Belästigung durch Alkoholdämpfe zu rechnen ist. Niedere monofunktionelle Alkohole können hier zusätzliche Probleme schaffen, die zwar - beispielsweise auf konstruktivem Wege - zu bewältigen sind, in der bevorzugten Ausführungsform der Erfindung aber von vorneherein ausgeschaltet werden. Liegen in den erfindungsgemäß verwendeten Esterölen monofunktionelle Alkohole natürlichen und/oder synthetischen Ursprungs vor, die überwiegend aliphatisch gesättigt sind, so werden bevorzugt solche Alkohole des Bereichs von C_6 - C_{15} zur Esterbildung eingesetzt. Ihr Dampfdruck ist unter den in der Praxis auftretenden Arbeitsbedingungen so gering, daß der hier zuletzt angesprochene Problembereich ausgeschaltet ist.

Ester monofunktioneller Alkohole sind allerdings nicht auf diesen C-Zahlbereich eingeschränkt, es können auch höhere monofunktionelle Alkohole in Betracht kommen, deren Ester mit den erfindungsgemäß definierten Carbonsäuren mittlerer Kettenlänge rheologisch brauchbare Öle bzw. Ölkomponenten liefern. In Betracht kommen hier insbesondere 1- und/oder mehrfach olefinisch ungesättigte Alkohole, die beispielsweise bis zu 24 C-Atome oder auch noch höhere C-Zahlen aufweisen können. Alkohole dieser Art sind insbesondere durch selektive Reduktion entsprechender natürlicher Fettsäuren zugänglich, auf die im Rahmen weiterer Aspekte der Erfindungsbeschreibung noch eingegangen wird.

Inhalations-toxikologische Probleme sind bei dem Einsatz von Estern multifunktioneller Alkohole in der Regel von vorneherein unbedeutend. Als multifunktionelle Alkohole eignen sich insbesondere 2- bis 4wertige Alkohole und hier insbesondere die entsprechenden niederen Vertreter dieser Stoffklasse mit vorzugsweise 2 bis 6 C-Atomen. Besonders geeignete multifunktionelle Alkohole sind das Glycol und/oder die Propandiole, Ethylenglycol, 1,2-Propandiol und/oder 1,3-Propandiol sind dementsprechend besonders bevorzugte Alkoholkomponenten für die Ausbildung der erfindungsgemäß beschriebenen Esteröle. Dabei kommen sowohl Partialester wie Vollester der hier betroffenen Art in Betracht, wobei insbesondere aus rheologischen Gründen den vollveresterten Produkten besondere Bedeutung zukommen kann. Es kann sich dabei um symmetrische und/oder unsymmetrische Ester bzw. Estergemische handeln, sofern wenigstens anteilsweise Carbonsäuren des angegebenen C-Zahlbereichs mitverwendet sind.

Die Ölphase der W/O-Emulsionen kann ausschließlich aus Estern der hier geschilderten Art gebildet sein, zusammen mit diesen erfindungsgemäß definierten Esterölen können aber auch die im nachfolgenden angegebenen Mischungskomponenten zum Einsatz kommen.

35 Mischungskomponenten in der Ölphase

Zur Abmischung mit den Monocarbonsäureestern der Erfindung geeignete Ölkomponenten sind die in der heutigen Praxis der Bohrspülungen eingesetzten Mineralöle und dabei bevorzugt im wesentlichen aromatenfreie aliphatische und/oder cycloaliphatische Kohlenwasserstofffraktionen der geforderten Fließeigenschaften. Auf den einschlägigen druckschriftlichen Stand der Technik und die auf dem Markt befindlichen Handelsprodukte wird verwiesen.

Besonders wichtige Mischungskomponenten sind allerdings im Sinne des erfindungsgemäßen Handelns umweltverträgliche Esteröle wie sie insbesondere in den genannten älteren Anmeldungen (D 8523 und D 8524) geschildert sind. Zur Vervollständigung der Erfindungs offenbarung werden im nachfolgenden wesentliche Kenndaten solcher Ester bzw. Estergemische kurz zusammengefaßt.

In einer ersten Ausführungsform werden im Temperaturbereich von 0 bis 5 °C fließ- und pumpfähige Ester aus monofunktionellen Alkoholen mit 2 bis 12, insbesondere mit 6 bis 12 C-Atomen und aliphatischen gesättigten Monocarbonsäuren mit 12 bis 16 C-Atomen oder deren Abmischung mit höchstens etwa gleichen Mengen anderer Monocarbonsäuren als Ölphase verwendet. Bevorzugt sind dabei Esteröle, die zu wenigstens etwa 60 Gew.-% bezogen auf das jeweilige Carbonsäuregemisch - Ester aliphatischer C_{12} - C_{16} Monocarbonsäuren sind und gewünschtenfalls zum Rest auf untergeordnete Mengen kürzerkettiger aliphatischer und/oder längerkettiger, dann insbesondere 1- und/oder mehrfach olefinisch ungesättigter Monocarbonsäuren zurückgehen. Bevorzugt werden Ester eingesetzt, die im Temperaturbereich von 0 bis 5 °C eine Brookfield(RVT)-Viskosität im Bereich nicht oberhalb 50 mPas, vorzugsweise nicht oberhalb 40 mPas und insbesondere von höchstens etwa 30 mPas besitzen. Die im Bohrschlamm eingesetzten Ester zeigen 55 Erstarrungswerte (Fließ- und Stockpunkt) unterhalb - 10 °C, vorzugsweise unterhalb - 15 °C und besitzen dabei insbesondere Flammpunkte oberhalb 100 °C, vorzugsweise oberhalb 150 °C. Die im Ester bzw. Estergemisch vorliegenden Carbonsäuren sind geradkettig und/oder verzweigt und dabei pflanzlichen

und/oder synthetischen Ursprungs. Sie können sich von entsprechenden Triglyceriden wie Kokosöl, Palmkernöl und/oder Babassuöl ableiten. Die Alkoholreste der eingesetzten Ester leiten sich insbesondere von geradkettigen und/oder verzweigten gesättigten Alkoholen mit vorzugsweise 6 bis 10 C-Atomen ab. Auch diese Alkoholkomponenten können pflanzlichen und/oder tierischen Ursprungs und dabei durch

5 reduktive Hydrierung entsprechender Carbonsäureester gewonnen worden sein.
Eine weitere Klasse besonders geeigneter Esteröle leitet sich von olefinisch 1- und/oder mehrfach ungesättigten Monocarbonsäuren mit 16 bis 24 C-Atomen oder deren Abmischungen mit untergeordneten Mengen anderer, insbesondere gesättigter Monocarbonsäuren und monofunktionellen Alkoholen mit bevor-

10 zugt 6 bis 12 C-Atomen ab. Auch diese Esteröle sind im Temperaturbereich von 0 bis 5 °C fließ- und pumpfähig. Geeignet sind insbesondere Ester dieser Art, die sich zu mehr als 70 Gew.-%, vorzugsweise zu mehr 80 Gew.-% und insbesondere zu mehr als 90 Gew.-% von olefinisch ungesättigten Carbonsäuren des Bereichs von C₁₆-24 ableiten.

Auch hier liegen die Erstarrungswerte (Fließ- und Stockpunkt) unterhalb -10 °C, vorzugsweise unterhalb -15 °C, während die Flammpunkte oberhalb 100 °C und vorzugsweise oberhalb 160 °C liegen. Die im

15 Bohrschlamm eingesetzten Ester zeigen im Temperaturbereich von 0 bis 5 °C eine Brookfield(RVT)-Viskosität von nicht mehr als 55 mPas, vorzugsweise von nicht mehr als 45 mPas.

Bei Esterölen der hier betroffenen Art lassen sich zwei Unterklassen definieren. In der ersten leiten sich die im Ester vorliegenden ungesättigten C₁₆-24-Monocarbonsäurereste zu nicht mehr als 35 Gew.-% von 2- und mehrfach olefinisch ungesättigten Säuren ab, wobei bevorzugt wenigstens etwa 60 Gew.-% der

20 Säurereste einfach olefinisch ungesättigt sind. In der zweiten Ausführungsform leiten sich die im Estergemisch vorliegenden C₁₆-24-Monocarbonsäuren zu mehr als 45 Gew.-%, vorzugsweise zu mehr als 55 Gew.-% von 2- und/oder mehrfach olefinisch ungesättigten Säuren ab. Im Estergemisch vorliegende gesättigte Carbonsäuren des Bereiches C₁₆-18 machen zweckmäßigerweise nicht mehr als etwa 20 Gew.-% und insbesondere nicht mehr als etwa 10 Gew.-% aus. Bevorzugt liegen gesättigte Carbonsäureester aber

25 im Bereich niedrigerer C-Zahlen der Säurereste. Die vorliegenden Carbonsäurereste können pflanzlichen und/oder tierischen Ursprungs sein. Pflanzliche Ausgangsmaterialien sind beispielsweise Palmöl, Erdnußöl, Rizinusöl und insbesondere Rüböl. Carbonsäuren tierischen Ursprungs sind insbesondere entsprechende Gemische aus Fischölen wie Heringöl.

Eine weitere interessante Klasse von Esterölen, die als Mischungskomponente im Rahmen des

30 erfindungsgemäßen Handelns mitverwendet werden kann, ist in der parallelen Anmeldung (D 8606 "Verwendung ausgewählter Esteröle niederer Carbonsäuren in Bohrspülungen") beschrieben. Hierbei handelt es sich um bei Raumtemperatur fließfähige und Flammpunkte oberhalb 80 °C aufweisende Ester aus C₁-3-Monocarbonsäuren und ein- und/oder multifunktionellen Alkoholen, die bevorzugt auch im Tempe-

35 raturbereich von 0 bis 5 °C fließ- und pumpfähig sind. Geeignet sind dabei insbesondere entsprechende Ester dieser niederen Carbonsäuren mit vorzugsweise 2 bis 6 C-Atomen. Als Ester-bildende Ester dieser Säuren mit 2- bis 4wertigen Alkoholen mit vorzugsweise 2 bis 6 C-Atomen. Als Ester-bildende Säurekomponente dieser Klasse eignet sich aus praktischen Gründen insbesondere die Essigsäure. Maßzahlen zur Rheologie und Flüchtigkeit bzw. den Erstarrungswerten bevorzugter Ester dieser Unterklasse

40 entsprechen den zuvor genannten Werten und finden sich im einzelnen in der genannten parallelen Patentanmeldung, auf die zum Zwecke der Erfindungs offenbarung hier ausdrücklich Bezug genommen wird.

Geeignet sind als Mischungskomponenten aus dieser Unterklasse insbesondere Ester von monofunktionellen Alkoholen natürlichen und/oder synthetischen Ursprungs, deren Kettenlänge beim Vorliegen überwie-

gend aliphatisch gesättigter Alkohole im Bereich von C₆-11 im Falle 1- und mehrfach olefinisch ungesättig-

45 ter Alkohole, aber auch bei höheren C-Zahlen, beispielsweise bis etwa C₂₄ liegen kann.
In den Rahmen der Erfindung fallen Mehrstoffgemische, die zusammen mit den erfindungsgemäß definierten Esterölen auf Basis von Carbonsäuren mittlerer Kettenlänge eine oder mehrere der hier im einzelnen aufgezählten Mischungskomponenten enthalten können. Dabei sind grundsätzlich beliebige Abmischungen verwendbar, soweit sie die rheologischen Grundforderungen für Invert-Bohrspülungen der

50 hier betroffenen Art erfüllen. Als Beispiele für solche Mehrkomponentengemische seien Materialien auf Basis verschiedener Typen an Esterölen oder aber auch zusätzlich Mineralöl enthaltende Stoffmischungen genannt.

55 Die Mischungsverhältnisse in der C1phase

Die erfindungsgemäß definierten Ester aus Monocarbonsäuren synthetischen und/oder natürlichen Ursprungs mit 6 bis 11 C-Atomen und 1- und/oder multifunktionellen Alkoholen liegen als wenigstens

substantieller Bestandteil in der Ölphase vor, wobei im allgemeinen ihr Anteil wenigstens etwa 20 bis 25 Gew.-% der Ölphase ausmacht. In wichtigen Ausführungsformen wird wenigstens etwa ein Drittel der Ölphase durch Esteröle dieser Art gebildet, besonders wichtige Ausführungsformen der Erfindung sind dadurch gekennzeichnet, daß Ester der hier beschriebenen Art den überwiegenden Anteil der geschlossenen Ölphase bilden.

Schon in der eingangs genannten älteren Anmeldung P 38 42 703.6 (D 8524) wird darauf verwiesen, daß insbesondere beim Einsatz von gesättigten Fettsäuren natürlichen Ursprungs beschränkte Mengen an Estern der sogenannten Vorlauffettsäuren - d. h. des Bereichs von C_6 - C_{10} - mitverwendet werden können. Dabei handelt es sich allerdings in aller Regel um vergleichsweise kleine Mengen, die je nach dem Ursprung dieser gesättigten Fettsäuregemische höchstens etwa 15 Gew.-% ausmachen. Die Lehre der vorliegenden Erfindung führt also auch insoweit über die Angaben der genannten älteren Anmeldung hinaus.

15 Weitere Mischungskomponenten der Invert-Bohrspülung

In Betracht kommen hier alle üblichen Mischungsbestandteile zur Konditionierung und für den praktischen Einsatz der Invert-Bohrspülschlämme, wie sie nach der heutigen Praxis mit Mineralölen als geschlossene Ölphase zur Verwendung kommen. Neben der dispersen wässrigen Phase kommen hier insbesondere Emulgatoren, Beschwerungsmittel, fluid-loss-Additive, Viskositätsbildner und Alkalireserven in Betracht.

In einer besonders wichtigen Ausführungsform der Erfindung wird auch hier Gebrauch gemacht von der Weiterentwicklung solcher Invert-Bohrspülungen auf Esterölbasis, die Gegenstand der älteren Anmeldung (D 8543 "Oleophile basische Aminverbindungen als Additiv in Invert-Bohrspülschlämmen") der Anmelderin ist.

Die Lehre dieser älteren Anmeldung geht von dem Konzept aus, in Invert-Bohrspülungen auf Basis von Esterölen ein zusätzliches Additiv mitzuverwenden, das geeignet ist, die erwünschten rheologischen Daten der Bohrspülung im geforderten Bereich auch dann zu halten, wenn im Gebrauch zunehmend größere Mengen an freien Carbonsäuren durch partielle Esterhydrolyse gebildet werden. Diese freiwerdenden Carbonsäuren sollen nicht nur in einer unschädlichen Form abgefangen werden, es soll darüber hinaus möglich sein, diese freien Carbonsäuren gewünschtenfalls zu wertvollen Komponenten mit stabilisierenden bzw. emulgierenden Eigenschaften für das Gesamtsystem umzuwandeln. Vorgesehen ist nach dieser Lehre die Mitverwendung von basischen und zur Salzbildung mit Carbonsäuren befähigten Aminverbindungen, die ausgeprägt oleophiler Natur und höchstens beschränkter Wasserlöslichkeit als Additiv in der Ölphase. Die oleophilen Aminverbindungen können gleichzeitig wenigstens anteilsweise als Alkalireserve der Invert-Bohrspülung Verwendung finden, sie können aber auch in Kombination mit konventionellen Alkalireserven, insbesondere zusammen mit Kalk eingesetzt werden. Bevorzugt ist die Verwendung von oleophilen Aminverbindungen, die wenigstens überwiegend frei sind von aromatischen Bestandteilen. In Betracht kommen insbesondere gegebenenfalls olefinisch ungesättigte aliphatische, cycloaliphatische und/oder heterocyclische oleophile basische Aminverbindungen, die eine oder auch mehrere mit Carbonsäuren zur Salzbildung befähigte N-Gruppierungen enthalten. Die Wasserlöslichkeit bei Raumtemperatur dieser Aminverbindungen beträgt in einer bevorzugten Ausführungsform höchstens etwa 5 Gew.-% und liegt zweckmäßigerweise unter 1 Gew.-%.

Typische Beispiele für solche Aminverbindungen sind wenigstens weitgehend wasserunlösliche primäre, sekundäre und/oder tertiäre Amine, die auch beschränkt alkoxyliert und/oder mit insbesondere Hydroxylgruppen substituiert sein können. Weitere Beispiele sind entsprechende Aminoamide und/oder Stickstoff als Ringbestandteil enthaltende Heterocyklen. Geeignet sind beispielsweise basische Aminverbindungen, die wenigstens einen langkettigen Kohlenwasserstoffrest mit bevorzugt 8 bis 36 C-Atomen, insbesondere mit 10 bis 24 C-Atomen aufweisen, der auch 1- oder mehrfach olefinisch ungesättigt sein kann. Die oleophilen basischen Aminverbindungen können der Bohrspülung in Mengen bis zu etwa 10 lb/bbl, vorzugsweise in Mengen bis zu etwa 5 lb/bbl und insbesondere im Bereich von etwa 0.1 bis 2 lb/bbl zugesetzt werden.

Es hat sich gezeigt, daß die Mitverwendung solcher oleophiler basischer Aminverbindungen Verdickungen des Spülsystems wirkungsvoll verhindern kann, die vermutlich auf eine Störung des W/O-Invertsystems zurückzuführen und auf die Entstehung freier Carbonsäuren durch Esterhydrolyse zurückzuführen sind.

In einer bevorzugten Ausführungsform des erfindungsgemäßen Handelns wird darauf geachtet, in der Ölspülung keine wesentlichen Mengen stark hydrophiler Basen anorganischer und/oder organischer Art mitzuverwenden. Insbesondere verzichtet die Erfindung auf die Mitverwendung von Alkalihydroxiden oder stark hydrophilen Aminen von der Art des Diethanolamins und/oder des Triethanolamins. Kalk kann

wirkungsvoll als Alkalireserve mitverwendet werden. Es ist dann allerdings zweckmäßig, die maximal einzusetzende Kalkmenge mit etwa 2 lb/bbl zu beschränken, wobei es bevorzugt sein kann, mit Bohrschlamm-beladungen an Kalk zu arbeiten, die leicht darunter liegen, beispielsweise also im Bereich von etwa 1 bis 1,8 lb/bbl (Kalk/Bohrspülung) liegen. Neben oder anstelle des Kalks können andere Alkalireserven bekannter Art zum Einsatz kommen. Genannt seien hier insbesondere die weniger basischen Metalloxide von der Art des Zinkoxids. Auch bei dem Einsatz solcher Säurefänger wird allerdings darauf geachtet werden, keine zu großen Mengen einzusetzen, um eine unerwünschte vorzeitige Alterung der Bohrspülung - verbunden mit einem Viskositätsanstieg und damit Verschlechterung der rheologischen Eigenschaften - zu verhindern. Durch die hier diskutierte Besonderheit des erfindungsgemäßen Handelns wird das Entstehen unerwünschter Mengen an hoch wirksamen O/W-Emulgatoren verhindert oder wenigstens so eingeschränkt, daß die guten rheologischen Einsatzwerte auch bei der thermischen Alterung im Betrieb für hinreichend lange Zeit aufrechterhalten bleiben.

Weiterhin gilt das folgende:

Invert-Bohrspülschlämme der hier betroffenen Art enthalten üblicherweise zusammen mit der geschlossenen Ölphase die feindisperse wäßrige Phase in Mengen von etwa 5 bis 45 Gew.-% und vorzugsweise in Mengen von etwa 5 bis 25 Gew.-%. Dem Bereich von etwa 10 bis 25 Gew.-% an disperser wäßriger Phase kann besondere Bedeutung zukommen.

Für die Rheologie bevorzugter Invert-Bohrspülungen im Sinne der Erfindung gelten die folgenden rheologischen Daten: Plastische Viskosität (PV) im Bereich von etwa 10 bis 60 mPas, bevorzugt von etwa 15 bis 40 mPas, Fließgrenze (Yield Point YP) im Bereich von etwa 5 bis 40 lb/100 ft², bevorzugt von etwa 10 bis 25 lb/100 ft² - jeweils bestimmt bei 50 °C. Für die Bestimmung dieser Parameter, für die dabei eingesetzten Meßmethoden sowie für die im übrigen übliche Zusammensetzung der hier beschriebenen Invert-Bohrspülungen gelten im einzelnen die Angaben des Standes der Technik, die eingangs zitiert wurden und ausführlich beispielsweise beschrieben sind in dem Handbuch "Manual Of Drilling Fluids Technology" der Firma NL-Baroid, London, GB, dort insbesondere unter Kapitel "Mud Testing - Tools and Techniques" sowie "Oil Mud Technology", das der interessierten Fachwelt frei zugänglich ist. Zusammenfassend kann hier zum Zwecke der Vervollständigung der Erfindungsoffenbarung das folgende gesagt werden:

Für die Praxis brauchbare Emulgatoren sind Systeme, die zur Ausbildung der geforderten W/O-Emulsionen geeignet sind. In Betracht kommen insbesondere ausgewählte oleophile Fettsäuresalze, beispielsweise solche auf Basis von Amidoaminverbindungen. Beispiele hierfür werden in der bereits zitierten US-PS 4,374,737 und der dort zitierten Literatur beschrieben. Ein besonders geeigneter Emulgatortyp ist das von der Firma NL Baroid unter dem Handelsnamen "EZ-mul" vertriebene Produkt.

Emulgatoren der hier betroffenen Art werden im Handel als hochkonzentrierte Wirkstoffaufbereitungen vertrieben und können beispielsweise in Mengen von etwa 2,5 bis 5 Gew.-%, insbesondere in Mengen von etwa 3 bis 4 Gew.-% - jeweils bezogen auf Esterölphase - Verwendung finden.

Als fluid-loss-Additiv und damit insbesondere zur Ausbildung einer dichten Belegung der Bohrwandungen mit einem weitgehend flüssigkeitsundurchlässigen Film wird in der Praxis insbesondere hydrophobierter Lignit eingesetzt. Geeignete Mengen liegen beispielsweise im Bereich von etwa 15 bis 20 lb/bbl oder im Bereich von etwa 5 bis 7 Gew.-% - bezogen auf die Esterölphase.

In Bohrspülungen der hier betroffenen Art ist der üblicherweise eingesetzte Viskositätsbildner ein kationisch modifizierter feinteiliger Bentonit, der insbesondere in Mengen von etwa 8 bis 10 lb/bbl oder im Bereich von etwa 2 bis 4 Gew.-%, bezogen auf Esterölphase, verwendet werden kann. Das in der einschlägigen Praxis üblicherweise eingesetzte Beschwerungsmittel zur Einstellung des erforderlichen Druckausgleiches ist Baryt, dessen Zusatzmengen den jeweils zu erwartenden Bedingungen der Bohrung angepaßt wird. Es ist beispielsweise möglich, durch Zusatz von Baryt das spezifische Gewicht der Bohrspülung auf Werte im Bereich bis etwa 2,5 und vorzugsweise im Bereich von etwa 1,3 bis 1,6 zu erhöhen.

Die disperse wäßrige Phase wird in Invert-Bohrspülungen der hier betroffenen Art mit löslichen Salzen beladen. Überwiegend kommt hier Calciumchlorid und/oder Kaliumchlorid zum Einsatz, wobei die Sättigung der wäßrigen Phase bei Raumtemperatur mit dem löslichen Salz bevorzugt ist.

Die zuvor erwähnten Emulgatoren bzw. Emulgatorsysteme dienen gegebenenfalls auch dazu, die Ölbenetzbarkeit der anorganischen Beschwerungsmaterialien zu verbessern. Neben den bereits genannten Aminoamiden sind als weitere Beispiele Alkylbenzolsulfonate sowie Imidazolinverbindungen zu nennen. Zusätzliche Angaben zum einschlägigen Stand der Technik finden sich in den folgenden Literaturstellen: GB 2 158 437, EP 229 912 und DE 32 47 123.

Die erfindungsgemäß auf der Mitverwendung von Esterölen der geschilderten Art aufgebauten Bohrspülflüssigkeiten zeichnen sich zusätzlich zu den bereits geschilderten Vorteilen auch durch eine deutlich

verbesserte Schmierfähigkeit aus. Wichtig ist das insbesondere dann, wenn bei Bohrungen beispielsweise in größeren Tiefen der Gang des Bohrgestänges und damit auch das Bohrloch Abweichungen von der Senkrechten aufweisen. Das rotierende Bohrgestänge kommt hier leicht mit der Bohrlochwand in Kontakt und gräbt sich im Betrieb in diese ein. Esteröle der erfindungsgemäßen als Ölphase eingesetzten Art besitzen eine deutlich bessere Schmierwirkung als die bisher verwendeten Mineralöle. Hier liegt ein weiterer wichtiger Vorteil für das erfindungsgemäße Handeln.

Beispiele

10

In den nachfolgenden Beispielen werden Invert-Bohrspülungen in konventioneller Weise unter Benutzung der folgenden Rahmenrezeptur hergestellt:

230 ml Esteröl

26 ml Wasser

8 g organophiler Bentonit (Geltone II der Fa. NL Baroid)

12 g organophiler Lignit (Duratone der Fa. NL Baroid)

x g Kalk (x = 1 oder 2)

6 g W/O-Emulgator (EZ-mul NT der Fa. NL Baroid)

346 g Baryt

9,2 g $\text{CaCl}_2 \times 2 \text{H}_2\text{O}$

In dieser Rezeptur entsprechen etwa 1,35 g Kalk dem Wert von 2 lb.bbl.

Nachdem in an sich bekannter Weise aus den jeweils eingesetzten Komponenten unter Variation der Esterölphase eine W/O-Invert-Bohrspülung zusammengestellt worden ist, werden zunächst am ungealterten

und dann am gealterten Material die Viskositätskennwerte wie folgt bestimmt:

Messung der Viskosität bei 50 °C in einem Fa-n-35-Viskosimeter der Fa. NL Baroid. Es werden in an sich bekannter Weise bestimmt die Plastische Viskosität (PV), die Fließgrenze (YP) sowie die Gelstärke (ltv 100 ft²) nach 10 sec. und 10 min.

Die Alterung erfolgt durch Behandlung im Autoklaven - im sogenannten Roller-oven - für den Zeitraum von 16 Stunden bei 125 °C.

Beispiel 1

Als Esteröl wird das Reaktionsprodukt aus Isononansäure und Isoheptanol - ein Ester mit einem Flammpunkt von 145 °C und einem Stockpunkt unterhalb - 10 ° - eingesetzt. Die Kalkmenge der eingangs angegebenen Rahmenrezeptur beträgt in diesem Versuch 2 g.

Die am ungealterten und am gealterten Material bestimmten Kennzahlen sind in der nachfolgenden tabellarischen Zusammenfassung aufgeführt.

40

45

| | ungealtertes Material | gealtertes Material |
|--------------------------------------|-----------------------|---------------------|
| Plastische Viskosität (PV) | 26 | 31 |
| Fließgrenze (YP) | 14 | 14 |
| Gelstärke (ltv 100 ft ²) | | |
| 10 sec. | 5 | 6 |
| 10 min. | 8 | 9 |

50

Beispiel 2

55

Der Ansatz des Beispiels 1 wird wiederholt, die in der Rahmenrezeptur eingesetzte Kalkmenge beträgt jetzt jedoch 1 g. Die am ungealterten und gealterten Material bestimmten Kennzahlen sind wie folgt.

| | ungealtertes Material | gealtertes Material |
|-------------------------------------|-----------------------|---------------------|
| Plastische Viskosität (PV) | 28 | 31 |
| Fließgrenze (YP) | 8 | 8 |
| Gelstärke (lb 100 ft ²) | | |
| 10 sec. | 5 | 5 |
| 10 min. | 7 | 7 |

Beispiel 3

Als Esteröl wird in den nachfolgenden Beispielen 3 und 4 das Veresterungsprodukt von 2-Ethylhexanol und C₆- α -Vorlaufettsäuren (Handelsprodukt "Edenor" der Anmelderin) eingesetzt. Das Esteröl besitzt einen Flammpunkt von etwa 151 °C und einen Stockpunkt unterhalb - 10 °C.

In der nachfolgenden Tabelle sind die Viskositätswerte am ungealterten und gealterten Material zusammengefaßt, die bei Zugabe von 2 g Kalk zur Rahmenrezeptur bestimmt worden sind.

| | ungealtertes Material | gealtertes Material |
|-------------------------------------|-----------------------|---------------------|
| Plastische Viskosität (PV) | 28 | 33 |
| Fließgrenze (YP) | 7 | 12 |
| Gelstärke (lb 100 ft ²) | | |
| 10 sec. | 5 | 6 |
| 10 min. | 8 | 16 |

Beispiel 4

Der Ansatz des Beispiels 3 wird wiederholt, jedoch wird jetzt der Esterölspülung Kalk nur in einer Menge von 1 g zugesetzt. Die am ungealterten und gealterten Material bestimmten Viskositätswerte sind wie folgt.

| | ungealtertes Material | gealtertes Material |
|-------------------------------------|-----------------------|---------------------|
| Plastische Viskosität (PV) | 24 | 23 |
| Fließgrenze (YP) | 12 | 12 |
| Gelstärke (lb:100 ft ²) | | |
| 10 sec. | 5 | 5 |
| 10 min. | 7 | 6 |

Beispiel 5

Das Esteröl aus Beispielen 1 und 2 - Ester aus Isononansäure - Isoheptanol - wird in einer weiteren Esterspülung mit einem Öl-Wasser-Verhältnis von 80/20 unter gleichzeitiger Zugabe von 2 g eines stark

oleophilen Amins (Handelsprodukt "Araphen G2D" der Anmelderin - das Umsetzungsprodukt eines epoxidierten $C_{12/14}$ -alpha-Olefins und Diethanolamin) in der folgenden Rahmenrezeptur eingesetzt:
 210 ml Esteröl
 48,2 g Wasser

- 5 6 g organophiler Bentonit (Omnigel)
 13 g organophiler Lignit (Duratone der Fa. NL Baroid)
 4 g Kalk
 8 g W/O-Emulgator (EZ-mul NT der Fa. NL Baroid)
 270 g Baryt
 10 20 g $CaCl_2 \times 2 H_2O$

Die am ungealterten und gealterten Material bestimmten Viskositätswerte sind in der nachfolgenden Tabelle zusammengefaßt.

| | ungealtertes Material | gealtertes Material |
|-------------------------------------|-----------------------|---------------------|
| Plastische Viskosität (PV) | 35 | 32 |
| Fließgrenze (YP) | 31 | 20 |
| Gelstärke (lb/100 ft ²) | | |
| 10 sec. | 12 | 7 |
| 10 min. | 14 | 9 |

Beispiele 6 bis 9

- In der Rahmenrezeptur der Beispiele 1 und 2 - unter Einsatz von Kalk in der Menge von 1 g wie in Beispiel 2 - werden die folgenden vier Ester als Ölphase eingesetzt und rheologisch gemäß den Angaben der Beispiele 1 und 2 vor und nach der Alterung bestimmt:
- Beispiel 6: Ester aus 2-Ethylhexanol und C_8 -Säure, Flammpunkt 152 °C, Viskosität bei 20 °C 4 bis 5 mPas, bei 50 °C 2 bis 3 mPas, Stockpunkt unterhalb - 10 °C.
- Beispiel 7: Ester aus 2-Ethylhexanol und C_{10} -Säure mit dem Flammpunkt von 166 °C, Viskosität bei 20 °C 4 bis 5 mPas, bei 50 °C 2 bis 3 mPas, Stockpunkt ca. - 10 °C.
- Beispiel 8: Ester aus n-Octanol (Handelsprodukt "Lorol" der Anmelderin) und C_{10} -Carbonsäure (Handelsprodukt "Edenor" der Anmelderin) mit einem Flammpunkt von 171 °C, Viskosität bei 20 °C 6 mPas, bei 50 °C 3 mPas und einem Stockpunkt von + 3 °C.
- Beispiel 9: Ester aus Isononansäure und n-Octanol (Handelsprodukt "Lorol" der Anmelderin).
- Die jeweils bestimmten rheologischen Daten vor und nach der Alterung sind die folgenden:

| Beispiel 6 | | |
|-------------------------------------|-----------------------|---------------------|
| | ungealtertes Material | gealtertes Material |
| Plastische Viskosität (PV) | 21 | 22 |
| Fließgrenze (YP) | 15 | 11 |
| Gelstärke (lb/100 ft ²) | | |
| 10 sec. | 6 | 8 |
| 10 min. | 8 | 5 |

| Beispiel 7 | | |
|-------------------------------------|-----------------------|---------------------|
| | ungealtertes Material | gealtertes Material |
| Plastische Viskosität (PV) | 29 | 31 |
| Fließgrenze (YP) | 8 | 8 |
| Gelstärke (lb/100 ft ²) | | |
| 10 sec. | 5 | 5 |
| 10 min. | 7 | 7 |

| Beispiel 8 | | |
|-------------------------------------|-----------------------|---------------------|
| | ungealtertes Material | gealtertes Material |
| Plastische Viskosität (PV) | 28 | 28 |
| Fließgrenze (YP) | 17 | 14 |
| Gelstärke (lb/100 ft ²) | | |
| 10 sec. | 6 | 4 |
| 10 min. | 8 | 7 |

| Beispiel 9 | | |
|-------------------------------------|-----------------------|---------------------|
| | ungealtertes Material | gealtertes Material |
| Plastische Viskosität (PV) | 27 | 29 |
| Fließgrenze (YP) | 12 | 13 |
| Gelstärke (lb/100 ft ²) | | |
| 10 sec. | 5 | 4 |
| 10 min. | 7 | 7 |

Beispiele 10 und 11

Es werden 2 weitere Esteröle im Rahmen der Grundrezeptur des Beispiels 1 (2 g Kalk) zu Bohrspülungen der genannten Art aufgearbeitet. Ihre rheologischen Grunddaten werden vor Alterung und nach Alterung bei 16 Stunden im Roller-oven bei 125 °C ermittelt.

Beispiel 10

Esteröl aus C₂₁-Vorläuffettsäuren (Handelsprodukt "V85KR" der Anmelderin) und Isotridecylalkohol. Flammpunkt 183 °C. Stockpunkt unterhalb - 10 °C.

| | ungealtertes Material | gealtertes Material |
|-------------------------------------|-----------------------|---------------------|
| Plastische Viskosität (PV) | 44 | 55 |
| Fließgrenze (YP) | 13 | 24 |
| Gelstärke (lb/100 ft ²) | | |
| 10 sec. | 6 | 7 |
| 10 min. | 8 | 10 |

Beispiel 11

Esteröl auf Basis der in Beispiel 10 genannten C₉₋₁₀-Vorläuffettsäuren und 2-Ethylhexanol mit dem Flammpunkt von 151 °C und einem Stockpunkt unterhalb - 10 °C.

| | ungealtertes Material | gealtertes Material |
|-------------------------------------|-----------------------|---------------------|
| Plastische Viskosität (PV) | 24 | 35 |
| Fließgrenze (YP) | 10 | 15 |
| Gelstärke (lb/100 ft ²) | | |
| 10 sec. | 5 | 5 |
| 10 min. | 7 | 14 |

Beispiel 12

In einer weiteren Versuchsreihe wird einem Esteröl gemäß Beispiel 11 als Alterungsschutzmittel ein stark oleophiles Amin (Handelsprodukt "Araphen G2D" der Anmelderin) in einer Menge von 2 g zugesetzt. Die Alterung im Roller-oven bei 125 °C wird jetzt auf den Zeitraum von 72 Stunden ausgedehnt. Die am ungealterten und gealterten Material bestimmten rheologischen Daten sind die folgenden.

| | ungealtertes Material | gealtertes Material |
|-------------------------------------|-----------------------|---------------------|
| Plastische Viskosität (PV) | 24 | 24 |
| Fließgrenze (YP) | 8 | 14 |
| Gelstärke (lb/100 ft ²) | | |
| 10 sec. | 4 | 5 |
| 10 min. | 6 | 7 |

In gleicher Weise wird die Rezeptur des Beispiels 10 mit dem genannten Alterungsschutzmittel in der angegebenen Menge versetzt und die Ölspeicherung auf Basis dieses Gemisches für den Zeitraum von 72 Stunden im Roller-oven bei 125 °C gealtert. Die vor Alterung und nach Alterung ermittelten rheologischen Daten sind die folgenden.

| | ungealtertes Material | gealtertes Material |
|-------------------------------------|--------------------------|------------------------|
| Plastische Viskosität (PV) | 43 | 66 |
| Fließgrenze (YP) | 14 | 24 |
| Gelstärke (lb/100 ft ²) | | |
| 10 sec. | 7 | 9 |
| 10 min. | 9 | 13 |

Ansprüche

1. Verwendung von bei Raumtemperatur fließfähigen und Flammpunkte oberhalb 80 °C aufweisenden Estern aus Monocarbonsäuren synthetischen und/oder natürlichen Ursprungs mit 6 bis 11 C-Atomen und 1- und/oder multifunktionellen Alkoholen als Ölphase oder Bestandteil der Ölphase von Invert-Bohrspülschlämmen, die für eine umweltschonende Erschließung von Erdöl- bzw. Erdgasvorkommen geeignet sind und in einer geschlossenen Ölphase eine disperse wäßrige Phase zusammen mit Emulgatoren, Beschwerungsmit-
 20 teilen, fluid-loss-Additiven und gewünschtenfalls weiteren üblichen Zusatzstoffen enthalten.
2. Ausführungsform nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß Ester oder Estergemische eingesetzt werden, die auch im Temperaturbereich von 0 bis 5 °C fließ- und pumpfähig sind.
3. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 und 2, dadurch gekennzeichnet, daß als Ölphase Monocarbonsäureester der angegebenen Art oder deren Abmischungen mit ökologisch verträglichen Komponenten
 25 (nonpolluting oils) verwendet werden, die im Temperaturbereich von 0 bis 5 °C eine Brookfield(RVT)-Viskosität nicht oberhalb 50 mPas, vorzugsweise nicht oberhalb 40 mPas und höchstens von etwa 30 mPas aufweisen.
4. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die im Bohrschlamm eingesetzten Ester der Carbonsäuren mit 6 bis 11 C-Atomen Erstarrungswerte (Fließ- und Stockpunkt) unter
 30 0 °C, vorzugsweise unterhalb - 5 °C und insbesondere unterhalb - 10 °C und dabei Flammpunkte von wenigstens 90 °C, vorzugsweise oberhalb 100 °C aufweisen.
5. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß in den Esterölen solche Alkoholkomponenten zum Einsatz kommen, die auch nach einer partiellen Esterspaltung im praktischen
 35 Einsatz ökologisch und toxikologisch - hier insbesondere inhalations-toxikologisch - unbedenklich sind.
6. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß Carbonsäureester mit wenigstens 7, vorzugsweise mit wenigstens 8 C-Atome enthaltenden monofunktionellen Alkoholen und oder Ester mehrwertiger, insbesondere 2 bis 6 C-Atome enthaltender Alkohole verwendet werden.
7. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 bis 6, dadurch gekennzeichnet, daß mit Estern von monofunk-
 40 tionellen Alkoholen natürlichen und/oder synthetischen Ursprungs gearbeitet wird, deren Kettenlänge beim Vorliegen überwiegend aliphatisch gesättigter Alkohole im Bereich von C₃-C₁₅ im Falle ein- und oder mehrfach olefinisch ungesättigter Alkohole aber auch bei höheren C-Zahlen, beispielsweise bis C₂₄ liegen kann.
8. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 bis 7, dadurch gekennzeichnet, daß als Ester mehrwertiger
 45 Alkohole solche des Glycols und/oder eines Propandiols zum Einsatz kommen.
9. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß als Mischungskomponenten aus der Klasse der nonpolluting oils Esteröle aus monofunktionellen Alkoholen mit 2 bis 12, vorzugsweise 6 bis 10 C-Atomen und olefinisch 1- und/oder mehrfach ungesättigten Monocarbonsäuren mit 16 bis 24 C-Atomen verwendet werden, die vorzugsweise ihrerseits bereits Erstarrungswerte (Fließ- und Stockpunkt)
 50 unterhalb - 10 °C, vorzugsweise unterhalb - 15 °C und dabei Flammpunkte oberhalb 100 °C aufweisen.
10. Ausführungsform nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß als Mischungskomponente olefinisch ungesättigte Carbonsäureester eingesetzt werden, die sich zu mehr als 70 Gew.-%, vorzugsweise zu mehr als 80 Gew.-% und insbesondere zu mehr als 90 Gew.-% von olefinisch ungesättigten Carbonsäuren des Bereichs von C₁₆-C₂₄ ableiten und dabei insbesondere im Temperaturbereich von 0 bis 5 °C eine
 55 Brookfield(RVT)-Viskosität von nicht mehr als 55 mPas, vorzugsweise von nicht mehr als 45 mPas besitzen.
11. Ausführungsform nach Ansprüchen 9 und 10, dadurch gekennzeichnet, daß sich die als Mischungskomponenten eingesetzten Ester ungesättigter Monocarbonsäuren zu nicht mehr als 35 Gew.-% von 2- und mehrfach olefinisch ungesättigten Säuren, die zu wenigstens etwa 60 Gew.-% 1-fach olefinisch ungesättigt

sind und/oder zu mehr als 45 Gew.-%, vorzugsweise zu mehr als 55 Gew.-% von 2- und/oder mehrfach olefinisch ungesättigten Säuren ableiten.

12. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 bis 8, dadurch gekennzeichnet, daß als Mischungskomponenten auf Esterbasis Ester von aliphatisch gesättigten Monocarbonsäuren mit 1 bis 5 C-Atomen und/oder
5 Ester aliphatisch gesättigter Monocarbonsäuren mit 12 bis 18 C-Atomen eingesetzt werden, die bevorzugt ihrerseits im Bereich von 0 bis 5 °C pump- und fließfähig sind und auch nach einer partiellen Hydrolyse im Einsatz ökologisch und toxikologisch unbedenklich sind.

13. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 bis 12, dadurch gekennzeichnet, daß die Carbonsäureester im Invert-Bohrschlamm zusammen mit Alkalireserven zum Einsatz kommen, wobei Kalk eine besonders
10 bevorzugte Alkalireserve ist, gegebenenfalls aber neben oder anstelle von Kalk beschränkte Mengen an Metalloxiden von der Art des Zinkoxids oder verwandter Zinkverbindungen vorliegen.

14. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 bis 13, dadurch gekennzeichnet, daß in der Bohrspülung auf die Mitverwendung wesentlicher Mengen an starken hydrophilen Basen wie Alkalihydroxid und/oder Diethanolamin verzichtet wird und ein gegebenenfalls vorliegender Kalkzusatz zweckmäßigerweise auf den
15 Höchstbetrag von etwa 2 lb/bbl Ölspülung begrenzt ist.

15. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 bis 14, dadurch gekennzeichnet, daß die Carbonsäureester in den Invert-Bohrschlämmen zusammen mit zur Salzbildung mit freien Carbonsäuren befähigten Aminverbindungen ausgeprägt oleophiler Natur und höchstens beschränkter Wasserlöslichkeit zum Einsatz kommen.

16. Ausführungsform nach Ansprüchen 1 bis 15, dadurch gekennzeichnet, daß die Ester in Bohrspülungen zum Einsatz kommen, die im Invert-Bohrspülschlamm zusammen mit der geschlossenen Ölphase auf
20 Esterbasis die fein-disperse wäßrige Phase in Mengen von etwa 5 bis 45 Gew.-%, vorzugsweise in Mengen von etwa 5 bis 25 Gew.-% enthalten.

17. Invert-Bohrspülungen, die für eine umweltfreundliche Erschließung von Erdöl- bzw. Erdgasvorkommen geeignet sind und in einer geschlossenen Ölphase eine disperse wäßrige Phase zusammen mit
25 Emulgatoren, Beschwerungsmitteln, fluid-loss-Additiven und gewünschtenfalls weiteren üblichen Zusatzstoffen enthalten, dadurch gekennzeichnet, daß die Ölphase bei Raumtemperatur fließfähige und Flammpunkte oberhalb 80 °C aufweisende Ester aus Monocarbonsäuren synthetischen und/oder natürlichen Ursprungs mit 6 bis 11 C-Atomen und 1- und/oder multifunktionellen Alkoholen, gewünschtenfalls in Abmischung mit anderen Komponenten aus der Klasse der ökologisch verträglichen Verbindungen (nonpolluting oils) enthält.

18. Invert-Bohrspülung nach Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, daß sie alkalisch konditioniert ist, wobei als Alkalireserve bevorzugt Kalk und/oder Metalloxide von der Art des Zinkoxids vorliegen.

19. Invert-Bohrspülung nach Ansprüchen 17 und 18, dadurch gekennzeichnet, daß in der Ölspülung keine wesentlichen Mengen stark hydrophiler Basen wie Alkalihydroxide oder stark hydrophile Amine wie Diethanolamin vorliegen und daß bei Kalkzusatz diese Alkalireserve Mengen von etwa 2 lb/bbl
35 (Kalk/Ölspülung) nicht überschreitet.

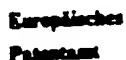
20. Invert-Bohrspülung nach Ansprüchen 17 bis 19, dadurch gekennzeichnet, daß sie zur Salzbildung mit Carbonsäuren befähigte Aminverbindungen ausgeprägt oleophiler Natur und höchstens beschränkter Wasserlöslichkeit enthalten.

21. Invert-Bohrspülung nach Ansprüchen 17 bis 20, dadurch gekennzeichnet, daß sie eine plastische Viskosität (PV) im Bereich von etwa 10 bis 60 mPas und eine Fließgrenze (Yield Point YP) im Bereich von
40 etwa 5 bis 40 lb/100 ft² - jeweils bestimmt bei 50 °C - aufweist.

22. Invert-Bohrspülung nach Ansprüchen 17 bis 21, dadurch gekennzeichnet, daß die Ester der Monocarbonsäuren mit 6 bis 11 C-Atomen wenigstens etwa 25 Gew.-%, vorzugsweise wenigstens etwa ein Drittel und insbesondere den überwiegenden Anteil der geschlossenen Ölphase ausmachen.

23. Invert-Bohrspülung nach Ansprüchen 17 bis 22, dadurch gekennzeichnet, daß ihr disperser Wasseranteil etwa 5 bis 45 Gew.-%, bevorzugt etwa 10 bis 25 Gew.-% ausmacht und insbesondere Salze von der
45 Art CaCl₂ und/oder KCl gelöst enthält.

24. Invert-Bohrspülung nach Ansprüchen 17 bis 23, dadurch gekennzeichnet, daß die Ölphase des Invertschlammes im Temperaturbereich von 0 bis 5 °C eine Brookfield(RVT)-Viskosität unterhalb 50 mPas,
50 vorzugsweise nicht über 40 mPas aufweist.



EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 90 10 4025

| EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE | | | Klassifikation der ANMELDUNG (Int. CL.5) |
|--|--|---|--|
| Kategorie | Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile | Beschrift. Anspruch | |
| Y | US-A-3 728 277 (J.T. FOLEY) * Spalte 4, Zeilen 73-75; Spalte 5, Zeilen 1-13 * | 1 | C 09 K 7/06 |
| A | --- | 14 | |
| Y | EP-A-0 009 746 (BAYER) * Seite 1, Zeilen 1-4; Seite 2, Zeilen 21-28; Seite 3, Zeilen 1-14; Seite 4, Zeilen 6-34; Seite 7, Zeilen 5-24; Seite 8, Zeilen 5-14 * | 1,6 | |
| Y | DE-A-3 521 711 (HENKEL) * Ansprüche 1,2; Seite 8, Zeilen 20-34; Seite 9, Zeilen 1-10,31-34; Seite 10 * | 1,6 | |
| A | DE-A-2 302 918 (HENKEL) * Seite 2, Zeilen 1-5; Seite 4, Zeilen 5-32; Seite 6, Zeilen 3-22; Seite 8, Zeilen 17-30; Seite 9 * | 1 | |
| | | | RECHERCHIERTE SACHGERÄTE (Int. CL.5) |
| | | | C 09 K 7 |
| Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentsprüche erstellt | | | |
| Rechercheamt DEN HAAG | | Abrechnungsdatum der Recherche 11-04-1990 | |
| KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE: X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technischer Hintergrund O : schriftliche Offenbarung P : Zugschriftur | | T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung beigeführtes Dokument L : aus andere Gründen beigeführtes Dokument * : Mitglied der gleichen Patentfamilie, überwachtem Dokument | |
| Prof. BOULON A.F.J. | | | |